

DESARROLLO ONTOGENICO Y MORFOLOGIAS INTERNAS EN CRISTALES CRECIDOS EN SISTEMAS DIFUSOS

Prieto, M., López-Acevedo, V., Fernández-Díaz, L., Arribás, J.G., Viedma, C., Martín-Vivaldi, J.L. y López-Andrés, S.
Dpto. de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de C. Geológicas. Univ. Complutense. 28040 Madrid

INTRODUCCION

La historia del crecimiento de individuos cristalinos de origen natural o, por así decirlo, su "desarrollo ontogénico" [Grigor'ev, 1965], se ha estudiado, en general, en condiciones "post mortem", con las limitaciones interpretativas que ello conlleva. Por otra parte, en el caso de los cristales crecidos artificialmente no se ha prestado interés a la historia del proceso cristalogenético, ya que el crecimiento se realiza, en general, cerca del equilibrio, en condiciones controladas y estables, de manera que el término historia en ese marco carece de sentido.

Sin embargo, muchos problemas de ontogenia mineral podrian ser dilucidados si el desarrollo de los individuos cristalinos se pudiera estudiar "in vivo". En este sentido, el crecimiento de cristales en geles se ha revelado como una técnica que puede constituir un laboratorio de simulación de la cristalización natural que, además, permite la observación de fenómenos de gran interés, desde una óptica fundamentalista [García-Ruiz, 1982].

La técnica de crecimiento de cristales en geles es un método de crecimiento por difusión a baja temperatura. El papel del gel en este método consiste en suprimir la convección y la advección como mecanismos de transferencia de masa. De este modo, el crecimiento, se produce en un sistema no homogéneo en el que existen gradientes macroscópicos de concentración. Además, las configuraciones experimentales más usuales implican un carácter abierto y finito para el sistema difusivo, lo que se traduce

en unas condiciones de borde continuamente cambiantes a lo largo del tiempo [Henisch et al., 1986]. Todo ello implica una evolución espacio-temporal continua de la sobresaturación [Prieto et al., 1986] que se altera localmente como consecuencia de la formación de individuos cristalinos. Un último aspecto de interés deriva del control cinético que ejerce el transporte sobre procesos de nucleación y crecimiento. En términos generales dicho control favorece la metaestabilidad de la solución intersticial o, lo que es lo mismo, que la nucleación tenga lugar muy lejos del equilibrio.

La traducción fenomenológica de las características específicas del método de crecimiento citado se ha puesto de manifiesto en diferentes trabajos, muchos de ellos enormemente sugestivos: formación de estructuras disipativas [Henisch, 1986], cristalización de fases metaestables y formación de aglomerados de baja cristalinidad [García-Ruiz, 1981] y [García-Ruiz et al., 1981]. La evolución espacio-temporal continua de la sobresaturación se traduce en la posibilidad de traspasar sucesivos valores críticos de este parámetro, que conducen de unos mecanismos de crecimiento a otros (crecimiento continuo, crecimiento por nucleación bidimensional y por dislocaciones helicoidales). De este modo, puesto que a cada mecanismo de crecimiento le corresponde una respuesta morfológica, es frecuente la sucesión temporal y/o espacial de morfologías de crecimiento características de los diferentes mecanismos que se han sucedido [García-Ruiz, 1986], [Prieto et al., 1981] y [Dominguez Bella et al. 1987].

Puesto que los fenómenos descritos no se deben, en general, a la interacción química del gel, sino al carácter intrínsecamente difusivo de la transferencia de masa en tal medio, pueden esperarse comportamientos similares en todos aquellos sistemas que impliquen un ambiente microgravitatorio [Nerad et al., 1986], libre de convección. Tal es el caso del crecimiento cristalino en películas delgadas en solución, en las que se pueden esperar conductas características de los medios difusivos, desde la formación de estructuras disipativas hasta los que derivan de la alta metaestabilidad posible en tales sistemas.

El presente trabajo pretende recoger resultados fenomenológicos, como los citados, de una manera sistemática, prestando especial atención a la dimensión temporal de tales fenómenos, que se traduce en la generación de morfologías internas, reflejo del desarrollo ontogénico sufrido por el cristal.

DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES

Los cristales y precipitados que se citan en este trabajo se obtuvieron mediante la técnica del gel, en sus variantes de gel activo (dos capas) y gel inerte [Henisch, 1970]. En algunos casos se ha empleado, asimismo, la técnica de crecimiento de cristales en películas delgadas de solución por descenso de temperatura.

Los métodos del gel activo e inerte se han empleado en el caso de sustancias débilmente solubles, produciéndose la nucleación cristalina como consecuencia de una reacción de doble descomposición entre dos reactivos dados. En el caso del gel inerte, las dos soluciones madre se colocan en los extremos de un tubo en U (Figura 1a), de manera que los reactivos contradifunden a través de la columna de gel, para generar en esta un precipitado cuando el producto de las concentraciones de ambos reactivos excede un valor crítico. En la técnica del gel activo, uno de los reactivos se incorpora al sol, introduciéndose este en un simple tubo de ensayo. Una vez producida la gelificación, la solución madre del segundo reactivo se introduce en la parte superior del tubo (Figura 1b).

En todas las experiencias se ha empleado gel de sílice, producido por acidificación de una solución de Na_2SiO_3 de densidad 1.059 g.cm^{-3} con un ácido (HCl , 1N o H_3PO_4 , 1N) hasta obtener el pH deseado. Las experiencias se han realizado, en todos los casos, a temperatura ambiente (25°C). Se han empleado columnas de difusión de diferentes longitudes y diferentes concentraciones de las soluciones, con el objeto de modificar la velocidad de sobresaturación.

En el caso de sustancias de solubilidad moderada o alta, el crecimiento se ha realizado por descenso de temperatura de películas delgadas de solución.

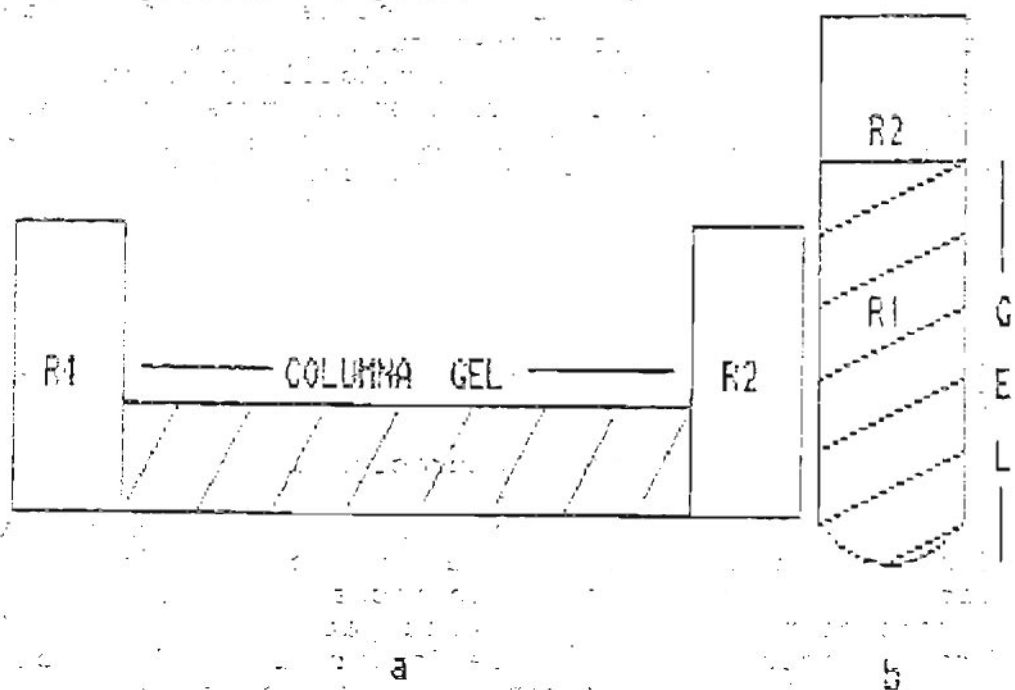


Figura 1. Dispositivos de crecimiento cristalino en geles. a) Gel inerte. b) Gel activo.

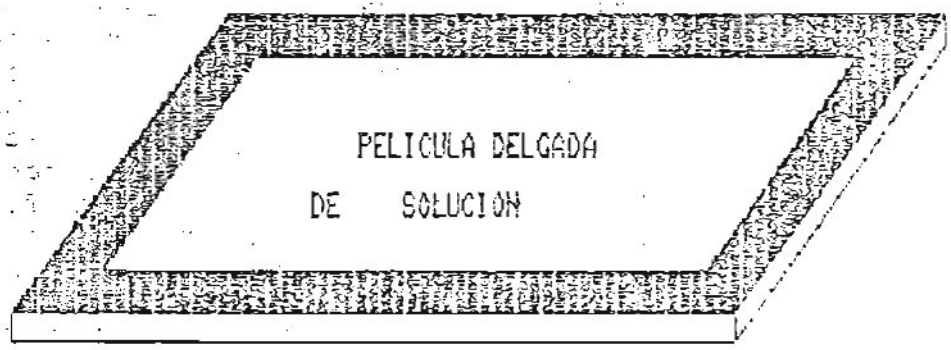


Figura 2. Celdillas de crecimiento en películas delgadas de solución.

El dispositivo experimental consistió en celdillas de crecimiento (Figura 2), constituidas por dos vidrios portaobjetos superpuestos y sellado con silicona en su contorno, quedando entre ellos un espacio de 0.3 mm. La solución sobrecalentada unos grados por encima de la temperatura de saturación se inyecta en el interior de la celdilla mediante una aguja hipodérmica. Posteriormente, tras un nuevo sobrecalentamiento, para evitar la presencia de núcleos, se puede proceder a la cristalización por descenso de temperatura en una cámara termostataada [Viedma et al., 1984].

MORFOLOGÍAS INTERNAS RELACIONADAS CON FENÓMENOS DE CRISTALIZACIÓN METAESTABLE

Nucleación a altas sobresaturaciones.

Es bien conocido que cuando la nucleación de la fase sólida tiene lugar, hay siempre una interacción entre factores termodinámicos y cinéticos. Esta interacción es particularmente patente a altas sobresaturaciones, pudiéndose desarrollar modificaciones cristalinas, termodinámicamente inestables, bajo influencia de factores cinéticos [Boistelle, 1982]. Más allá de los casos explicables por la tradicional regla de los escalones de Ostwald, la moderna teoría de la nucleación [Stoyanov, 1981], abre un mundo de sugerencias cuando la nucleación se produce en condiciones altamente alejadas del equilibrio

En efecto, la teoría clásica de la nucleación es válida únicamente si se considera un rango no excesivamente alto de sobresaturaciones, de manera que el núcleo crítico puede ser considerado como una formación macroscópica. Sin embargo, según dicha teoría, el tamaño del núcleo crítico es inversamente proporcional a la sobresaturación. Ello significa que a muy altas sobresaturaciones, un aglomerado de unos pocos átomos o moléculas puede ser ya un núcleo supercrítico. Un modelo que de cuenta del tamaño y configuración de los núcleos críticos a muy altas sobresaturaciones, solo puede realizarse mediante una aproximación atomística [Chernov, 1984] libre de consideraciones macroscópicas.

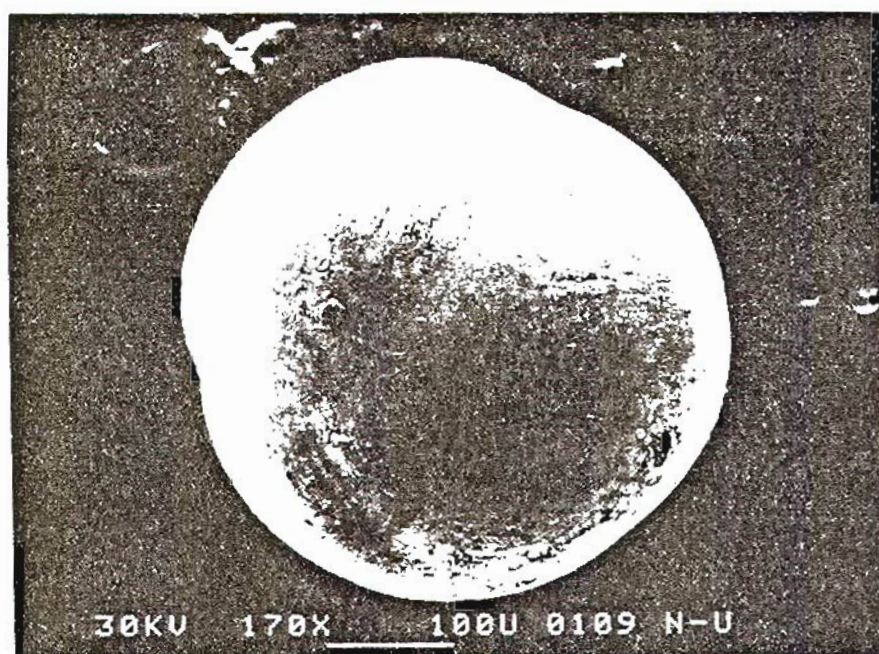


Figura 3. Aglomerados esféricos de OCP "Precursor".

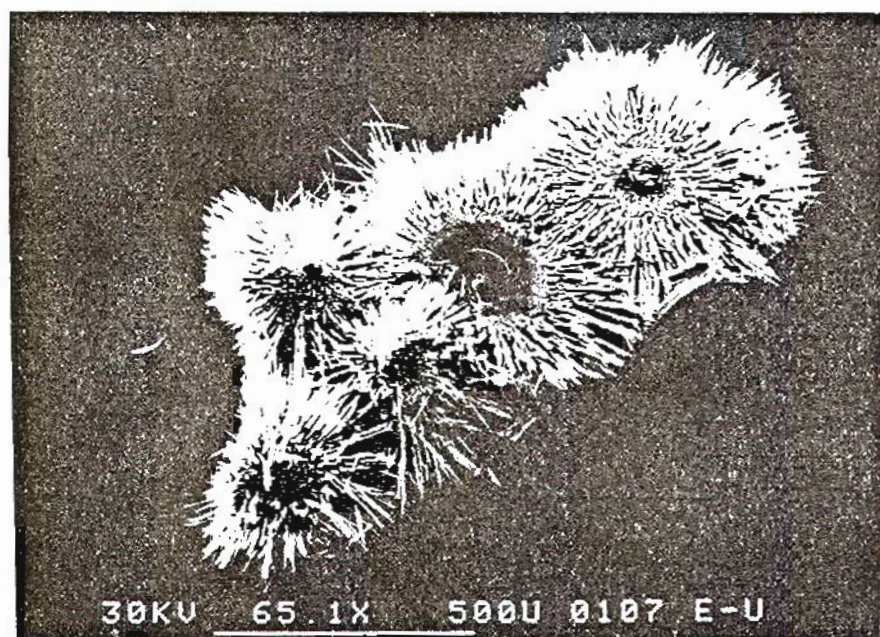


Figura 4. Esferulito de OCP.

Sin entrar en los aspectos teóricos del problema, que escapan a los objetivos de esta exposición, señalaremos algunas conclusiones de tipo conceptual: la configuración de menor energía libre de un pequeño aglomerado de átomos no tiene porqué coincidir con la de un aglomerado macroscópico. El núcleo "no clásico" puede poseer una estructura que sería inestable en formaciones mayores. Este hecho abre paso a una enorme variedad de posibilidades, desde el crecimiento de modificaciones polimórficas inestables, hasta la formación de materiales amorfos o de muy baja cristalinidad. El resultado macroscópico dependerá también de la evolución posterior de la sobresaturación, una vez formados los núcleos iniciales.

Nucleación heterogénea sobre sustratos metaestables.

Para ilustrar las consideraciones anteriores, examinaremos la cristalización de fosfatos de calcio en geles de sílice. López-Acevedo [1985], emplea el método del gel de sílice inerte para la cristalización de tales compuestos, utilizando como reactivos CaCl_2 y H_3PO_4 en soluciones madre de diferentes concentraciones (desde 0.1 N a 2.5 N).

En todos los casos, la nucleación tiene lugar a muy altas sobresaturaciones, cuando el producto de las concentraciones ha superado en más de un orden de magnitud al producto de solubilidad. Ello da lugar a la formación de unos aglomerados esféricos (Figura 3) de muy baja cristalinidad, que presentan enormes analogías con el fosfato cálcico amorfo (ACP) y que aquí denominaremos fosfato octocálcico "precursor" (OCP "precursor").

Después de un cierto tiempo (alrededor de 24 horas), sobre estas esferas nuclean cristales prismáticos alargados de OCP, que, por selección de las direcciones de crecimiento, se configuran como un agregado de tipo esferulítico (Figura 4). El tamaño de los cristales aumenta a lo largo del proceso de crecimiento, lo que da lugar a una zonación de tamaños cristalinos crecientes hacia el exterior del esferulito.



Figura 5. Sección de un esferulito de OCP.

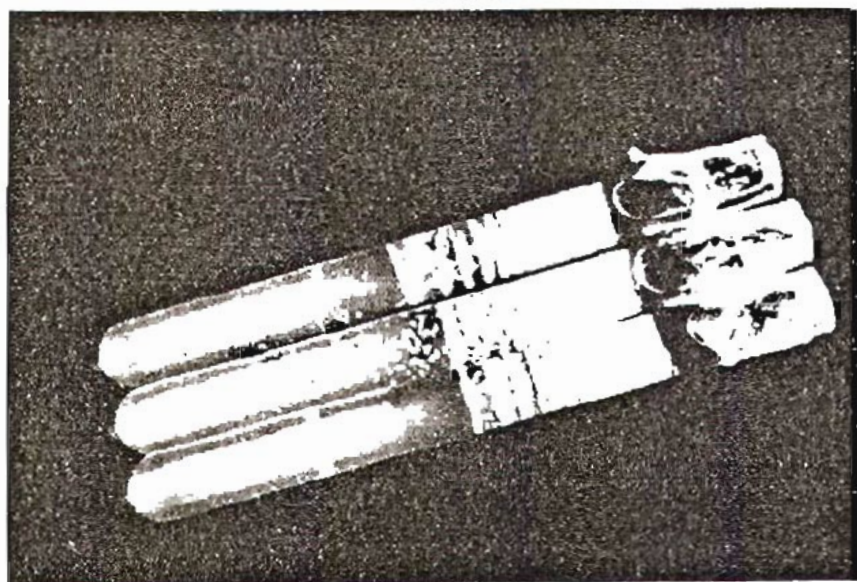


Figura 6. Anillos de Liesegang de OCP "Precursor".

Una sucesión fenomenológica de este tipo solo puede interpretarse en base a una evolución descendente de la sobresaturación. La formación de OCP "precursor" puede ser interpretada en base a la teoría no-clásica de la nucleación, como un fenómeno característico de altas sobresaturaciones. Un ulterior descenso de la sobresaturación se traduciría en un fenómeno de nucleación heterogénea en el que el aglomerado esferulítico de OCP "precursor" actuaría como sustrato. El desarrollo ontogénico sufrido por el agregado se manifiesta en una sucesión de morfologías internas que pueden apreciarse cuando se observa una sección del esferulito (Figura 5).

Un fenómeno similar ocurre cuando el OCP "precursor" precipita en forma de anillos de Liesegang (Figura 6). Tal precipitación seudoritmica suele preceder en la experiencia a la formación de los esferulitos y culmina con el recubrimiento de los anillos por cristales alargados de OCP (Figura 7).

Merece hacerse en este punto una breve reflexión acerca de la conducta oscilatoria de precipitación en sistemas difusión-reacción. La consideración de estos modelos de precipitación periódica como estructuras autoorganizadas en frentes móviles, es un fenómeno bien conocido experimentalmente [Hedges, 1932]. Dicho fenómeno está ligado a un control cinético del proceso de crecimiento por la transferencia de masa en volumen, siempre que esta se produzca por un mecanismo de difusión [Henisch, 1988]. García-Ruiz et al. [1987], llegan a plantear que el comportamiento oscilatorio característico de medios como el que nos ocupa, debe reflejarse también en el crecimiento de monocristales. Dicha conducta se manifiesta en oscilaciones en la velocidad lineal de crecimiento que puede examinarse como una estructura disipativa en el tiempo. Se establece de este modo la sugestiva idea de un desarrollo ontogénico de ritmo oscilatorio intrínseco a los procesos cristalogenéticos que transcurren en sistemas controlados por difusión.

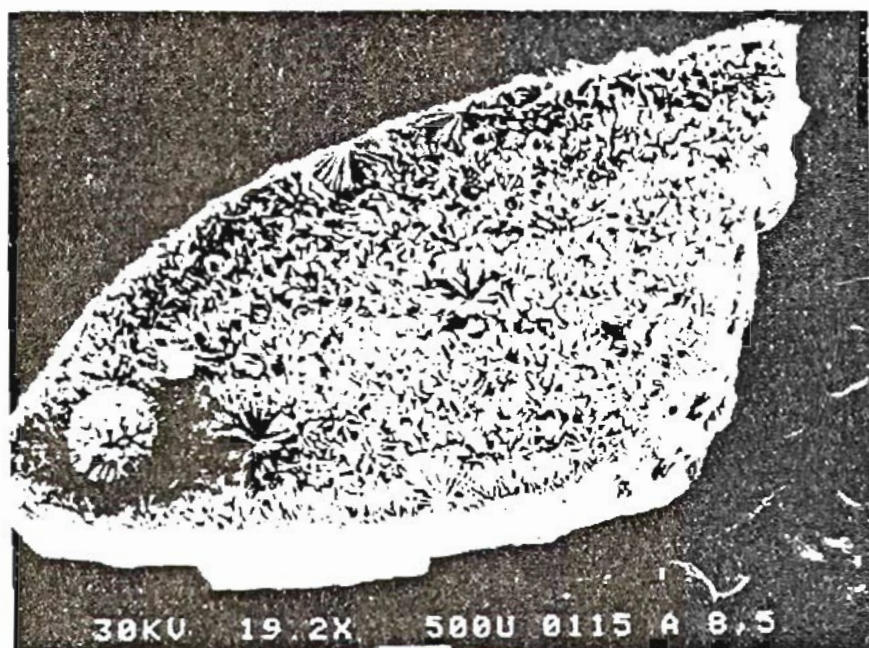


Figura 7. Nucleación de cristallitos de OCP sobre anillos de Liesegang de OCP "Precursor" previamente formados.

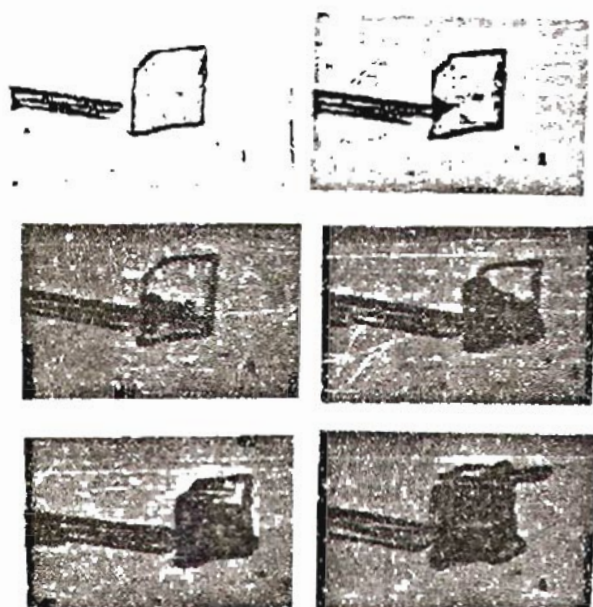


Figura 8. Transformación por contacto de la fase trigonal del KNO_3 en rómbica.

Generación de seudomorfos por cristalización metaestable y ulterior transformación de fase.

El nitrato potásico presenta tres polimorfos, de los cuales el rómbico (Pmcn) α -KNO₃ es estable a temperatura ambiente. A 128°C la fase α se transforma en un polimorfo trigonal β -KNO₃ a temperatura ambiente [Viedma et al., 1984]. Con el fin de poder alcanzar rangos amplios de metaestabilidad de la solución que permitieran niveles elevados de sobresaturación en el momento de la nucleación, se emplearon las celdillas de crecimiento descritas anteriormente. Se han realizado experiencias partiendo de soluciones saturadas a 40, 36, 34, 32 y 30°C, a las que se ha llevado a una temperatura de 20°C.

En todos los casos nuclea inicialmente la fase trigonal. Una vez formada esta fase, cuando la sobresaturación disminuye, al tender el sistema al equilibrio, la importancia relativa de los factores termodinámicos se impone, de manera que nuclea la fase rómbica. Únicamente la fase rómbica, de menor solubilidad, es estable a baja temperatura. Si el proceso no se "congela", la fase trigonal, de solubilidad más alta, debe desaparecer. En la mayoría de los casos la transformación implica un proceso de disolución-recristalización en el que la modificación estable crece a expensas de la inestable. Sin embargo, en el caso del KNO₃ existe un segundo mecanismo de transformación mucho más espectacular: cuando un cristal rómbico entra en contacto con otro trigonal, la transformación se realiza catastróficamente (Figura 8), por un mecanismo de solución interpuesta. Ello da lugar a la formación de agregados de cristales rómbicos que globalmente muestran la morfología del cristal romboédrico original.

La generación de seudomorfos a partir de la transformación de cristales tetragonales de Fosgenita (Pb₂Cl₂CO₃) constituye un ejemplo similar (Figura 9). Dicha transformación es consecuencia de la evolución de las concentraciones de las diferentes especies presentes en un gel de sílice (preparado con HCl 1 N) a través del cual contradifunden nitrato de plomo y carbonato sódico.



Figura 9. Transformación por contacto de cristales de Fosgenita.

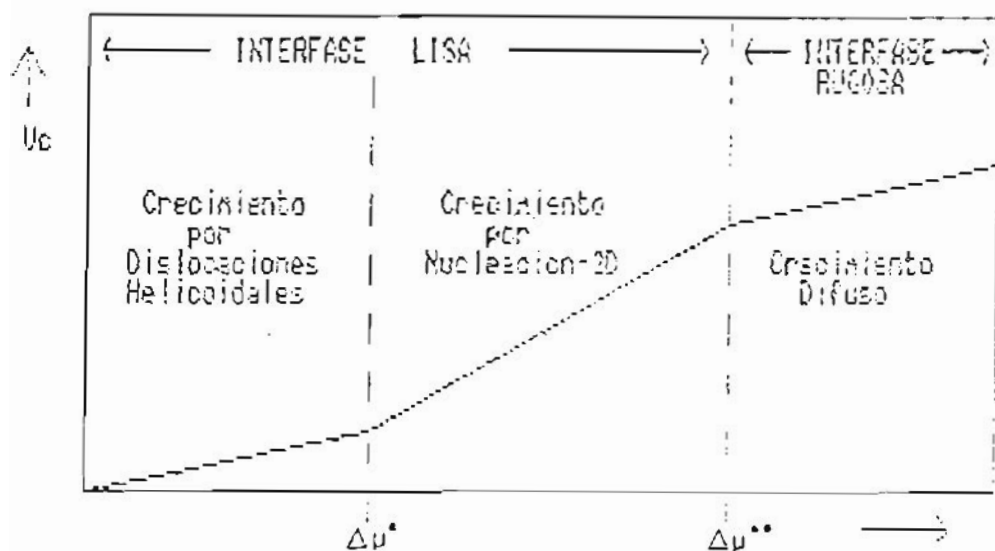


Figura 10. Mecanismos de crecimientos y sobresaturación.

GENERACIÓN DE MORFOLOGÍAS INTERNAS POR CAMBIO EN EL MECANISMO DE CRECIMIENTO

Es bien sabido que el crecimiento de las superficies cristalinas se realiza por incorporación de las unidades de crecimiento en posiciones de medio cristal, también conocidas como rincones. De este modo, la proporción de rincones, es decir, la rugosidad de una cara cristalina, determina su mecanismo de crecimiento [Chernov, 1984].

Las caras cristalinas altamente rugosas pueden recibir nuevas partículas prácticamente en cualquier punto de su superficie. Su crecimiento se produce por aposición directa, por lo que recibe el nombre de crecimiento difuso o continuo.

Las superficies lisas, por el contrario, solo poseen rincones en los escalones de crecimiento. Para que el crecimiento de estas superficies se produzca, es necesario, por consiguiente, que exista una "fuente" de escalones. Puesto que la incorporación de una partícula aislada sobre una superficie lisa no es energéticamente favorable, la generación de escalones requiere que sobre esta superficie se incorporen núcleos bidimensionales que, posteriormente, puedan desarrollarse y crecer. Ello supone la existencia de un valor crítico de la sobresaturación (u^*) por debajo del cual el crecimiento mediante este mecanismo es inapreciable. Existe, no obstante, otra "fuente" permanentemente activa de escalones que posibilita el crecimiento a bajas sobresaturaciones: las dislocaciones helicoidales, que determinan un tercer mecanismo de crecimiento.

La relación entre velocidad lineal de crecimiento de una cara y la sobresaturación, puede representarse esquemáticamente tal como se ha hecho en la figura 10 [Sunagawa, 1981]. Según dicho esquema, existen dos sobresaturaciones transicionales Δu^* y Δu^{**} . A sobresaturaciones inferiores a Δu^* , el mecanismo de crecimiento dominante es el crecimiento espiral. Sin embargo, al aumentar la sobresaturación, la velocidad de nucleación bidimensional se hace significativa, y dicho mecanismo de crecimiento pasa a controlar cinéticamente el proceso. Final-

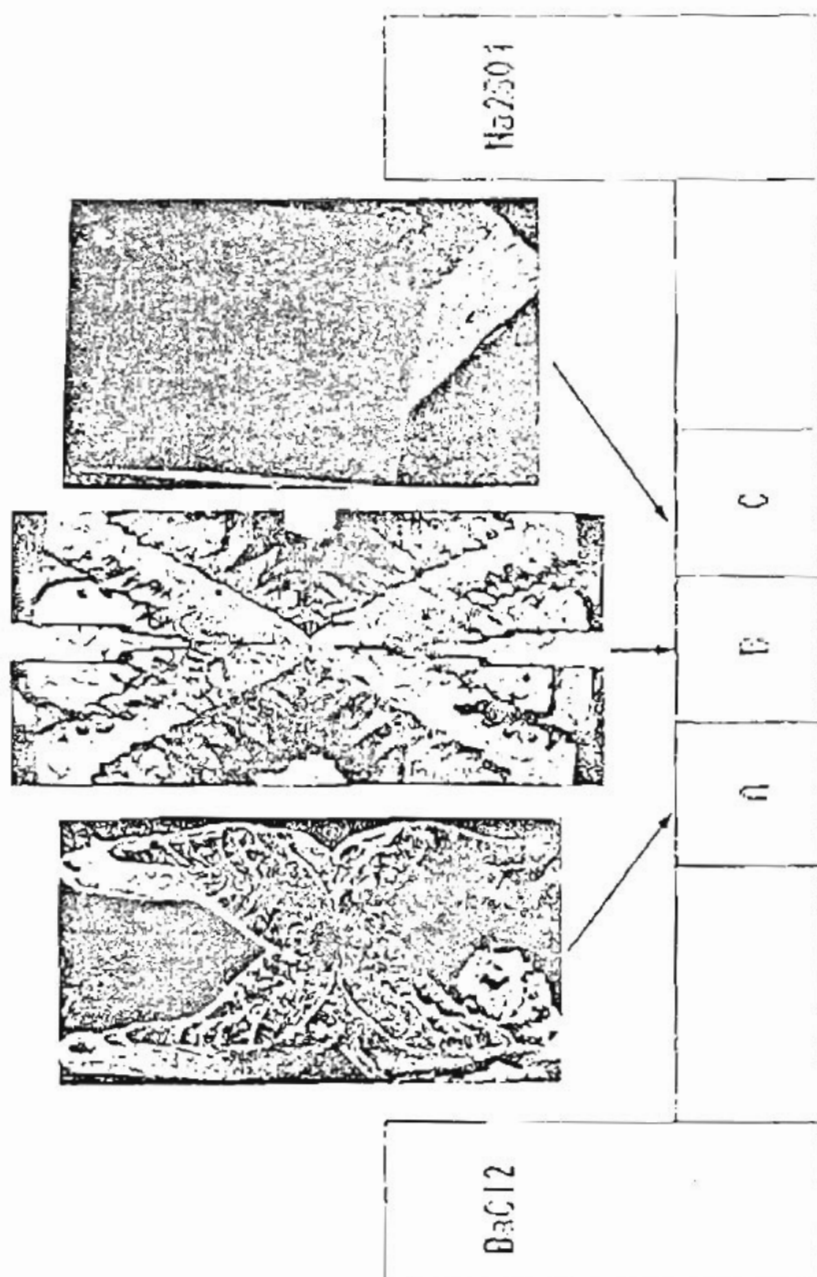


Figura 11. Distribución espacial de morfologías de cristales de Baritina a lo largo de la columna de gel.

mente, para $\Delta u^* > \Delta u^{**}$, la densidad de núcleos es tan alta que la "rugosidad cinética" generada, da lugar a un mecanismo de crecimiento difuso.

Los tres mecanismos descritos, se rigen por leyes cinéticas diferentes y juegan un papel morfoinductor característico: cristales poliédricos en el primer caso, esqueléticos en el segundo y dendritas, esferulitos y cristales con caras no-singulares en el tercero.

Si las condiciones de cristalización se modifican en el transcurso del proceso de crecimiento, el cristal puede pasar por estadios de crecimiento diferentes. Dicha evolución puede dar lugar a que el cristal exhiba morfologías internas [Sunagawa, 1982] que reflejan la historia de su crecimiento.

En el caso del crecimiento de cristales en geles, la evolución espacio-temporal de la sobresaturación puede permitir observar, distribuidos en el espacio, fenómenos que se producen en el tiempo. García-Ruiz [1986], utilizando el modelo Sunagawa, estudia la "historia" del crecimiento de cristales de Galena (PbS) en geles de sílice, atendiendo a la formación de morfologías internas.

Fenómenos similares pueden observarse en el crecimiento de cristales de barita (BaSO_4) en gel de sílice. Los cristales se obtuvieron utilizando gel inerte y BaCl_2 y Na_2SO_4 como reactivos, con soluciones madre de concentraciones variables (entre 0.5 M y 0.02 M).

En todas las experiencias pudieron observarse morfologías diferenciadas que ocupan posiciones relativas específicas a lo largo de la columna de gel (Figura 11)

Las morfologías descritas no corresponden a hábitos finales, sino que constituyen distribuciones espaciales de formas que evolucionan de unas a otras durante el proceso de crecimiento.

El crecimiento comienza por un desarrollo dendrítico que genera cuatro brazos en la dirección $[010]$ (Figura 11a). En el estadio posterior, co-



Figura 12. Evolución morfológica de cristales de Baritina crecidos en geles.



Figura 13. Zonado en "Reloj de Arena" en cristales de K_2SO_4 crecidos en presencia de Fuschina ácida.

mienzan a definirse las caras (210), (001) y (100). La combinación de las dos primeras provoca la aparición de macroescalones (Figura 11b), que dan lugar a una morfología esquelética. Finalmente, se generan monocristales de caras planas (Figura 11c), en los que se observan dos inclusiones simétricas en la dirección [010], testigos de la evolución morfológica seguida por el cristal (Figura 12).

La sucesión de morfologías descritas, puede interpretarse en base al modelo de Sunagawa [1982] como debida a un descenso de la sobresaturación, que da lugar a la transición entre unos mecanismos de crecimiento y otros.

GENERACIÓN DE MORFOLOGÍAS INTERNAS POR ADSORCIÓN SELECTIVA DE IMPUREZAS

La modificación de la forma de crecimiento de los cristales, como consecuencia de la presencia de impurezas, es un hecho bien conocido en la literatura [Boistelle, 1976]. En efecto, la presencia de impurezas en el medio de cristalización, puede traducirse en una modificación de la relación entre velocidades lineales de crecimiento de las caras. En ocasiones, esa alteración se debe a la incorporación selectiva de impurezas sobre determinadas caras del cristal, fenómeno que conduce a morfologías internas de carácter composicional, especialmente patentes en el caso de que las impurezas tengan carácter cromógeno.

Un ejemplo de los anteriormente dicho, lo constituye la generación de morfologías en "Reloj de Arena", por incorporación selectiva de un colorante orgánico, la Fuschina ácida, sobre las caras (110) del H_2SO_4 [Martín-Vivaldi et al., 1985].

Cuando el crecimiento del sulfato potásico se produce por descenso de temperatura, a partir de una solución saturada de esta sustancia, a la que se ha añadido una proporción en peso fuschina/soluto inferior a 3.27×10^{-3} , la presencia de la impureza no se traduce en modificación alguna de la forma de crecimiento, resultando patente, sin embargo, la incorporación selectiva de esta por la aparición del zonado en "Reloj de Arena" (Figura 13).

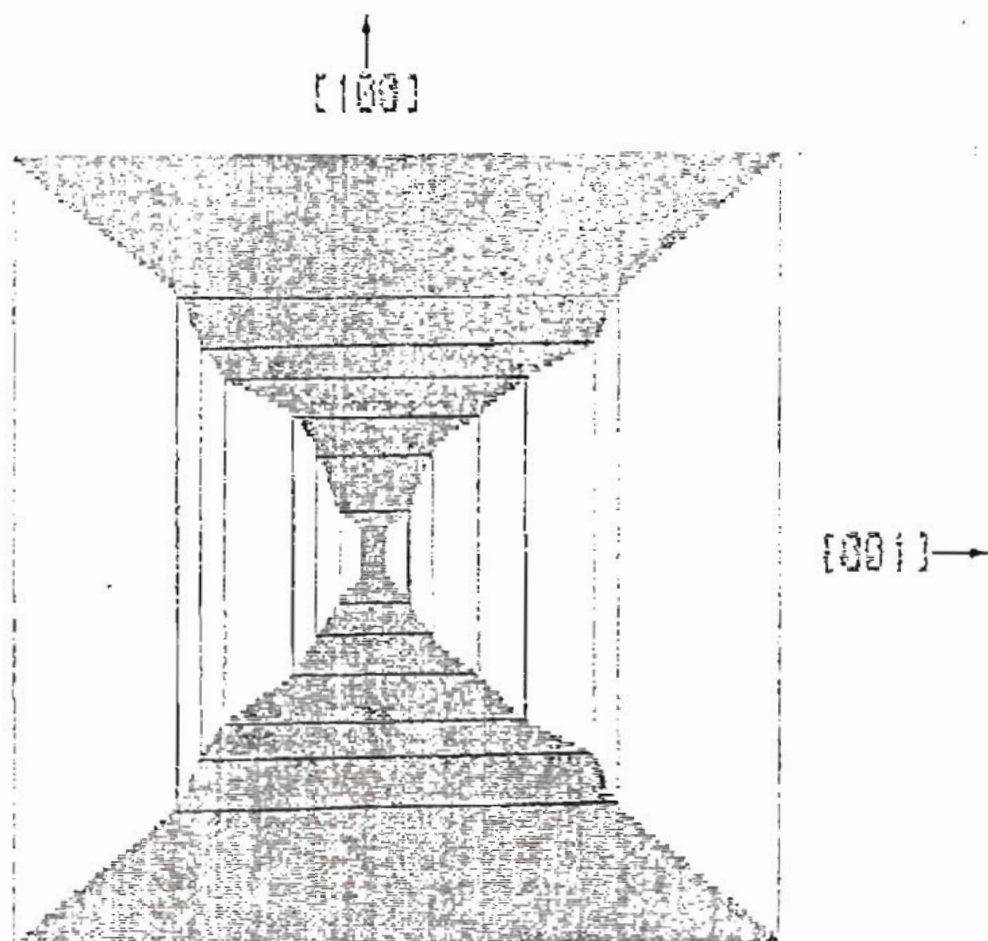


Figura 14. Importancia relativa de las direcciones de crecimiento $[100]$ y $[001]$ de un cristal de K_2SO_4 con zonado en "Reloj de Arena".

De la observación del contorno del zonado, simétrico respecto al plano (100), se establece que la cara de deposición tiene que ser un plano del tipo (hk0). Pareciendo lógico pensar que, puesto que el plano (hk0) que aparece en la forma de crecimiento es el (110), sea precisamente este sobre el que se "ancla" la impureza.

Por otra parte, a partir de la morfología del contorno del zonado, puede reconstruirse la importancia relativa de la velocidad de crecimiento, según las direcciones [100] y [001] a lo largo del proceso cristalogenético, tal como puede observarse en la Figura 14.

AGRADECIMIENTOS

El presente artículo constituye una síntesis de diversos trabajos realizados con la financiación de la CAYCIT (Proyecto 472/84).

BIBLIOGRAFIA

Boistelle, R. (1976). "Survey on crystal habit modification in solution". Industrial Crystallization. Ed. Plenum Press. Nueva York. 203-214.

Boistelle, R. (1982). "Mineral crystallization from solution". Crystal Growth Processes in Sedimentary Environments". Estudios Geológicos, 38, 135-153.

Chernov, A. A. (1984) "Modern theory of nucleation". IV International Specialistes School on Crystal Growth Suzdal. U.R.S.S. Vol. 2, 18-23.

Dominguez Bella, S. y Garcia-Ruiz, J.M. (1987). "Análisis morfológico y textural de monocristales de calcita crecidos en gel de TMS a pH 7". Bol. Soc. esp. de Mineralogía, 10-2, 271-276.

García -Ruiz, J.M. (1981). "Teoría del crecimiento de cristales en geles. Precipitación polimórfica y agregados cristalinos de morfología inducida". Tesis Doctoral. Univ. Complutense. Madrid.
96

García-Ruiz, J.M. (1982). "Crystal growth en gels. A laboratory analogous of the natural crystallization". Crystal Growth Procesess in Sedimentary Environments. Estudios Geológicos, 38, 209-225.

García-Ruiz, J.M., López-Acevedo, V. y Amorós, J.L. (1981). "On the transition amorphous calcium phosphate to crystalline octacalcium phosphate". Uroli-thiasis. Plenum Publishing Co. Nueva York. 459-464.

García-Ruiz, J.M., Santos, A. y Alfaro, E.I. (1987). "Oscillatory growth rates in single crystals growing under diffusional control". J. of Crystal Growth 84, 555-558.

Grigor'ev, D.P. (1965). "Ontogeny of Minerals". Israel Program for Scientific Translations Ltd. 250 pp.

Hedges, E.S. (1932). "Liesegang's rings and other periodic structures". Chapman and Hall, Londres. 122 pp.

Henisch, H.K. (1970). "Crystal growth in gels". Pennsylvania State University Press. University Park.

Henisch, H.K. (1986). "Liesegang ring formation in gels". J. of Crystal Growth, 76, 279-289.

Henisch, H.K. (1988). "Growth waves in periodic precipitation" J. of Crystal Growth, 87, 571-572.

Henisch, H.K. y Garcia-Ruiz, J.M. (1986). "Crystal growth in gels and Liesegang ring formation". J. of Crystal Growth, 75, 196-202.

López-Acevedo, V. (1985). "Mecanismos de nucleación y crecimiento de fosfatos de calcio mediante la técnica del gel de sílice". Tesis Doctoral. Univ. Complutense. Madrid.

Martin-Vivaldi, J.L., Amorós, J.L. y Doval, M. (1985). "Modificación del hábito cristalino por acción de colorantes orgánicos. I: Influencia de la Fuschina ácida sobre la morfología y velocidad de crecimiento del sulfato potásico" Rev. de Minerales y Procesos Geológicos. III, 49-70.

Nerad, B.A. y Shlichta, P.S. (1986). "Ground based experiments on the minimization of convection during the growth of crystals from solution". J. of Crystal Growth, 75, 591-608.

Prieto, M., Garcia-Ruiz, J.M. y Amorós, J.L. (1981). "Growth of calcite crystals with non-singular faces". J. of Crystal Growth, 52, 864-867.

Prieto, M., Viedma, C., López-Acevedo, V., Martín-Vivaldi, J.L. y López-Andrés, S. (1988). "Mass-transfer and supersaturation in crystal growth in gels". J. of Crystal Growth. (En prensa).

Stonayov, N. (1981). "Modern theory of nucleation". IV

International Specialistes School on Crystal Growth. Suzdal. U.R.S.S. Vol.2. 18-23.

Sunagawa, I. (1981). "Characteristics of crystal Growth in nature as seen from the morphology of mineral crystal". Bulletin de Mineralogie, 104, 81-87

Viedma, C., Prieto, M., Garcia-Ruiz, J.M. y Amorós, J.L.
(1984). "Cristalización polimórfica del KNO_3 a partir
de soluciones". I Congreso Español de Geología:
Tomo II. 305-316.